

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6383737号
(P6383737)

(45) 発行日 平成30年8月29日 (2018. 8. 29)

(24) 登録日 平成30年8月10日 (2018. 8. 10)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 L 21/027 (2006. 01)	H O 1 L 21/30 5 O 2 D
C O 8 J 9/00 (2006. 01)	C O 8 J 9/00 Z

請求項の数 6 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2015-555205 (P2015-555205)	(73) 特許権者	397068274
(86) (22) 出願日	平成26年1月21日 (2014. 1. 21)		コーニング インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2016-507158 (P2016-507158A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8
(43) 公表日	平成28年3月7日 (2016. 3. 7)		3 1 コーニング リヴァーフロント プ
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/012228		ラザ 1
(87) 国際公開番号	W02014/116547	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成26年7月31日 (2014. 7. 31)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	平成29年1月10日 (2017. 1. 10)	(74) 代理人	100090468
(31) 優先権主張番号	13/748, 840		弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日	平成25年1月24日 (2013. 1. 24)	(72) 発明者	ケサダ, マーク アレハンドロ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8
			4 5 ホースヘッズ アンブローズ ドラ
			イヴ 3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーナノマスクを使用した表面ナノ複製

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナノピラー基体表面を製造する方法において、

ポリマー溶液であって、

疎水性ブロックと親水性ブロックとを有する両親媒性ブロックコポリマー、

前記両親媒性ブロックコポリマーの前記親水性ブロックと化学的に適合性である親水性ホモポリマー、および

塗布溶媒、

を含有するポリマー溶液を基体の基体表面に塗布する工程、

前記塗布溶媒を除去して、前記ポリマー溶液中の前記両親媒性ブロックコポリマーおよび前記親水性ホモポリマーを前記基体表面上で自己組織化させて、自己組織化ポリマー層であって、該基体表面に隣接した疎水性領域と、該基体表面と反対の該自己組織化ポリマー層の露出表面から該自己組織化ポリマー層中に延在する、前記親水性ホモポリマーの親水性領域と、前記疎水性領域と前記親水性領域との間の、前記両親媒性ブロックコポリマーの前記親水性ブロックからなる移行領域と、を備える自己組織化ポリマー層を形成する工程、

前記親水性ホモポリマーの前記親水性領域の少なくとも一部分を除去して、前記自己組織化ポリマー層の前記露出表面に複数の細孔を形成する工程、

保護層を前記露出表面上に堆積させる工程、

前記複数の細孔を通してエッチングして、前記自己組織化ポリマー層を通して前記基体

10

20

表面まで貫通孔を形成する工程、

ナノピラー形成材料を、前記貫通孔を通じて前記基体表面上に堆積させる工程、および
前記自己組織化ポリマー層を除去して、上に複数のナノピラーを有するナノピラー基体
表面を露出する工程、
を有してなる方法。

【請求項 2】

前記両親媒性ブロックコポリマーが、ポリスチレン疎水性ブロックとポリエチレンオキ
シド親水性ブロックとを有する P S - b - P E O ブロックコポリマーを含む、請求項 1 記
載の方法。

【請求項 3】

前記親水性ホモポリマーがポリ（アクリル酸）を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記両親媒性ブロックコポリマーが、約 1 0 0 , 0 0 0 ダルトンから約 5 0 0 , 0 0 0
ダルトンの数平均分子量を持つポリスチレン疎水性ブロックとポリエチレンオキシド親水
性ブロックとを有する P S - b - P E O ブロックコポリマーを含み、

前記親水性ホモポリマーがポリ（アクリル酸）を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記保護層が金属層または誘電体層であり、

前記保護層を前記露出表面に堆積させる工程が、

視射角蒸着であって、前記保護層を前記露出表面に堆積させ、かつ堆積されている材
料で前記複数の細孔を塞がない視射角で行われる視射角蒸着によって、該保護層を所定の
保護層厚まで堆積させる工程、
を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

前記基体がガラスであり、前記ナノピラー形成材料がシランおよびシロキサンからなる
群より選択されたガラス形成材料である、請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の説明】

【0001】

本出願は、その全ての内容がここに引用される、2013年1月24日に出願された米
国特許出願第 1 3 / 7 4 8 8 4 0 号の米国法典第 3 5 編第 1 2 0 条の下での優先権の恩恵
を主張するものである。

【技術分野】

【0002】

本明細書は、概して、表面をマスキングし、ナノスケールの三次元構造を形成するた
めの材料および方法に関し、より詳しくは、ナノマスクおよび寸法的に改変された表面の形
成に使用するための、ホモポリマーと組み合わせられたブロックコポリマーに関する。関連
するデバイスをマスキングする方法および使用する方法も開示されている。

【背景技術】

【0003】

最新のタッチスクリーンに関連する防眩、防汚、撥水特性、並びに太陽電池用ガラス基
板に関連する反射防止および散乱光学特性を含む多くの用途にとって、低コストで表面
上にナノテクスチャード加工された柱または孔パターンを工作することが工業的に望ましい
。以前は、大面積に亘る指定のピッチおよび直径の要件がある商業的に実施可能な、費用
効率の高いナノスケールパターンを製造することは、難題であった。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

本開示の実施の形態は、製造コストの低い表面ナノファブリケーション技法に関する。
いくつかの実施の形態は、ブロックコポリマーとホモポリマーの混合物を基体上に薄膜と

10

20

30

40

50

して堆積させる工程、この薄膜をさらに加工して、ナノメートル規模の寸法を持つ要素を有するテクスチャード基体表面を製造するために材料を中に堆積させられるナノホールを形成する工程を含む。関与する過程は、大表面積に拡張可能であり、室温で行ってよく、より低い製造コストで大規模のナノテクスチャード表面製造を可能にするために適度なポリマー取外し過程と薄膜堆積過程を使用する。

【0005】

いくつかの実施の形態によれば、ナノピラー基体表面を製造する方法は、基体の基体表面にポリマー溶液を塗布する工程を含むことがある。このポリマー溶液は、疎水性ブロックと親水性ブロックとを有する両親媒性ブロックコポリマー；両親媒性ブロックコポリマーの親水性ブロックと化学的に適合性である親水性ホモポリマー；および塗布溶媒を含有することがある。このポリマー溶液中の両親媒性ブロックコポリマーと親水性ホモポリマーを基体表面上で自己組織化させて、自己組織化ポリマー層を形成してよい。この自己組織化ポリマー層は、基体表面に隣接した疎水性領域と、基体表面と反対の自己組織化ポリマー層の露出表面から自己組織化ポリマー層中に延在する親水性領域とを備えるであろう。この方法は、この親水性領域の少なくとも一部分を除去して、自己組織化ポリマー層の露出表面に複数の細孔を形成する工程をさらに含むことがある。次いで、金属層または誘電体層などの保護層を露出表面上に堆積させてよい。露出表面上のこの保護層により、自己組織化ポリマー層を、複数の細孔を通してエッチングして、自己組織化ポリマー層を通して基体表面まで貫通孔を形成することができる。この方法は、ナノピラー形成材料を、その貫通孔を通じて基体表面上に堆積させ、続いて、自己組織化ポリマー層を除去して、上に複数のナノピラーを有するナノピラー基体表面を露出する各工程をさらに含むことがある。

【0006】

ここに記載された実施の形態の追加の特徴および利点は、以下の詳細な説明に述べられており、一部は、その説明から当業者に容易に明らかであり、または以下の詳細な説明、特許請求の範囲、並びに添付図面を含む、ここに記載された実施の形態を実施することによって認識されるであろう。

【0007】

先の一般的な説明および以下の詳細な説明の両方とも、様々な実施の形態を記載しており、請求項に記載された主題の性質および特徴を理解するための概要または骨子を提供することが意図されているのが理解されよう。添付図面は、様々な実施の形態のさらなる理解を与えるために含まれおり、本明細書に包含され、その一部を構成する。それらの図面は、ここに記載された様々な実施の形態を図解しており、説明と共に、請求項に記載された主題の原理と作動を説明する働きをする。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1A】ここに記載された実施の形態によるポリマー溶液の塗布を示す概略図

【図1B】基体表面に親水性領域と疎水性領域を備えた自己組織化ポリマー層を示す概略図

【図1C】親水性領域の除去後に形成された細孔を有する自己組織化ポリマー層を示す概略図

【図2A】親水性領域が自己組織化ポリマー層から除去された後の、ここに記載された実施の形態により調製された、自己組織化ポリマー層の露出表面の走査型電子顕微鏡写真

【図2B】より高い倍率での図2Aの露出表面の走査型電子顕微鏡写真

【図3A】ここに記載された実施の形態による視射角金属蒸着による自己組織化ポリマー層の露出表面上への金属層の堆積を示す概略図

【図3B】ここに記載された実施の形態による、自己組織化ポリマー層中への貫通孔のエッチングを示す概略図

【図3C】図3Bに示されたエッチング後の貫通孔を有する自己組織化ポリマー層を示す概略図

【図４Ａ】ここに記載された実施の形態による自己組織化ポリマー層内の貫通孔中へのナノピラー形成材料の堆積を示す概略図

【図４Ｂ】ここに記載された実施の形態により形成された複数のナノピラーを持つナノピラー表面を有する基体を示す概略図

【図５Ａ】ここに記載された実施の形態により調製されたナノピラー表面を有するガラス基体の走査型電子顕微鏡写真

【図５Ｂ】より高い倍率での図５Ａのナノピラー表面の走査型電子顕微鏡写真

【図６】ここに記載された実施の形態により調製されたナノピラー表面を有する基体を含む様々な基体の可視スペクトルの入射光に対する反射率のグラフ

【図７】ここに記載された実施の形態により調製されたナノピラー表面を有する基体を含む様々な基体の防汚特徴を示す表

【発明を実施するための形態】

【０００９】

ここで、ナノピラー基体表面を製造する方法の実施の形態を詳しく参照する。最初に、ナノピラー基体表面を製造する方法の例示の実施の形態を、図１Ａ～５Ｂを参照して、手短に記載する。次いで、その方法に関連する特別な特徴、その方法の実施に關与する構成部材および装置、その方法の最中に行われる工程、およびその方法を使用して達成できる結果を強調するために、ナノピラー基体表面を製造する方法の様々な実施の形態を詳しく説明する。

【００１０】

図１Ａを参照すると、ナノピラー基体表面を製造するためのここに記載された方法は、基体１０の基体表面１５にポリマー溶液１００を塗布する工程を含むことができる。ポリマー溶液１００は、疎水性ブロック１１２と親水性ブロック１１４とを有する両親媒性ブロックコポリマー１１０；両親媒性ブロックコポリマー１１０の親水性ブロック１１４と化学的に適合性である親水性ホモポリマー１２０；および塗布溶媒１３０を含有することができる。ポリマー溶液１００中の両親媒性ブロックコポリマー１１０と親水性ホモポリマー１２０は、基体表面１５上で自己組織化して、自己組織化ポリマー層２０を形成することができる。両親媒性ブロックコポリマー１１０と親水性ホモポリマー１２０の自己組織化が、図１Ｂに示されている。自己組織化ポリマー層２０は、基体表面１５に隣接した疎水性領域２２および基体表面１５と反対の自己組織化ポリマー層２０の露出表面２５から自己組織化ポリマー層中に延在している親水性領域２４を備えることができる。それによって、自己組織化過程により、疎水性領域２２と親水性領域２４との間に移行領域を形成することができ、この移行領域は、両親媒性ブロックコポリマー１１０の親水性ブロック１１４から製造されている。

【００１１】

図１Ｂおよび１Ｃを参照すると、ナノピラー基体表面を製造するここに記載された方法は、親水性領域２４の少なくとも一部分を除去して、自己組織化ポリマー層２０の露出表面２５に複数の細孔３０を形成する工程をさらに含むことができる。図１Ｃに示されたもののなどの多孔質表面構造の例が、図２Ａおよび２ＢのＳＥＭ顕微鏡写真に与えられている。

【００１２】

図３Ａを参照すると、金属層または誘電体層などの保護層４０を露出表面２５上に堆積させてよい。図３Ａの例示の実施の形態において、保護層４０は、視射角蒸着により施され、ここで、堆積材料２００は、露出表面２５に対して視射角で施することができる。図３Ｂおよび３Ｃを参照すると、露出表面２５上のこの保護層４０により、自己組織化ポリマー層２０を、複数の細孔３０を通して、例えば、エッチング液流３００でエッチングすることによって処理して、自己組織化ポリマー層２０を通して基体表面１５まで貫通孔５０を形成することができる。

【００１３】

最後に、図３Ｃ、４Ａおよび４Ｂを参照して、ナノピラー基体表面を製造するここに記

10

20

30

40

50

載された方法は、ナノピラー形成材料60を、その貫通孔50を通じて基体表面15上に堆積させる工程をさらに含むことがある。図4Aにおいて、蒸気流または液体流などの堆積流400から堆積された後、貫通孔を通じて蓄積しているナノピラー形成材料60が示されている。ナノピラー形成材料60が一旦堆積されたら、自己組織化ポリマー層20の残りの部分を除去して、上に複数のナノピラー70を有するナノピラー基体表面16を露出することができる。複数のナノピラー70はナノピラー形成材料60から製造することができるので、いくつかの実施の形態において、複数のナノピラー70は、基体10、基体表面15、またはその両方と同じ組成を有することがある。例えば、基体10自体がガラスである場合、複数のナノピラー70はガラスから製造されてもよい。ここに記載された実施の形態により形成されたナノピラー基体表面16の説明に役立つ実例が、図5Aおよび5Bに与えられている。

10

【0014】

ナノピラー基体表面を製造する方法の1つの例示の実施の形態を説明してきたが、ここで、様々な実施の形態および例示の実施の形態に対する改変をより詳しく説明する。

【0015】

いくつかの実施の形態によれば、ナノピラー基体表面を製造する方法は、基体の基体表面にポリマー溶液を塗布する工程を含むことができる。この基体は、下記に記載されるポリマー溶液に化学的に適合した表面を有するどの基体であってもよく、それにより、ポリマー溶液が基体の表面に塗布されたときに、そのポリマー溶液の成分が自己組織化して、基体表面上に表面構造を形成するために別々に独立して処理または操作できる疎水性領域と親水性領域を形成する。いくつかの実施の形態において、基体は、以下に限られないが、金属、金属酸化物、ポリマー、シリカ、ガラスセラミック、セラミック、およびガラスを含む、ここに具体化された方法によってパターンを形成できる材料から選択することができる。例示のガラスとしては、制限するものではなく、例えば、ケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、アルミノホウケイ酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、およびGorilla（商標）ガラス（ナトリウムのカリウムによるイオン交換によって強化されたアルカリ金属アルミノケイ酸ガラス）が挙げられる。いくつかの実施の形態において、基体は、ガラス、ガラスセラミック、金属または金属酸化物を含むまたはそれからなることがある。いくつかの実施の形態において、基体は、ガラスまたはガラス表面を含むことがある。いくつかの実施の形態において、基体はガラスからなる。他の実施の形態において、基体は、金属または金属酸化物を含むことがある。

20

30

【0016】

基体表面に塗布されるポリマー溶液は、疎水性ブロックと親水性ブロックとを有する両親媒性ブロックコポリマー、その両親媒性ブロックコポリマーの親水性ブロックと化学的に適合性である親水性ホモポリマー、および塗布溶媒を含有することができる。

【0017】

いくつかの実施の形態による両親媒性ブロックコポリマーは、ポリマーブロックから形成される。各両親媒性ブロックコポリマーのポリマーブロックは、疎水性ブロックと親水性ブロックを含む。それゆえ、ここに具体化されたブロックコポリマーは、疎水性区域と親水性区域を含むことができる。疎水性区域は、以下に限られないが、ポリ（アルキルアクリレート）、ポリ（アルキルメタクリレート）、ポリスチレン、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリアルキレン、またはポリブタジエンなどの疎水性部分を含む。いくつかの実施の形態において、疎水性ブロックはポリスチレンを含むことができる。親水性区域は、以下に限られないが、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メタクリル酸）、ポリイソプレン、ポリビニルピリジン、またはポリエチレンオキシド等のポリアルキレンオキシドなどの親水性部分またはオリゴマーを含むことができる。いくつかの実施の形態において、親水性区域はポリエチレンオキシドを含む。1つの実施の形態において、疎水性区域はポリスチレンを含むことができ、親水性区域はポリエチレンオキシドを含むことができる。

40

【0018】

基体表面上に自己組織化ポリマー層を形成するために使用できる両親媒性ブロックコポ

50

リマーの特定の非限定的例としては、ポリスチレン - ブロック - ポリメチルメタクリレート (PS - b - PMMA)、ポリスチレン - ブロック - ポリイソブレン (PS - b - PI)、ポリスチレン - ブロック - ポリブタジエン (PS - b - PBD)、ポリスチレン - ブロック - ポリビニルピリジン (PS - b - PVP)、ポリスチレン - ブロック - ポリエチレンオキシド (PS - b - PEO)、ポリスチレン - ブロック - ポリエチレン (PS - b - PE)、ポリスチレン - ブロック - ポリ有機シリケート (PS - b - POSS)、ポリスチレン - ブロック - ポリフェロセニルジメチルシラン (PS - b - PFS)、ポリエチレンオキシド - ブロック - ポリイソブレン (PEO - b - PI)、ポリエチレンオキシド - ブロック - ポリブタジエン (PEO - b - PBD)、ポリエチレンオキシド - ブロック - ポリメチルメタクリレート (PEO - b - PMMA)、ポリエチレンオキシド - ブロック - ポリエチルエチレン (PEO - b - PEE)、ポリブタジエン - ブロック - ポリビニルピリジン (PBD - b - PVP)、ポリビニルピリジン - ブロック - ポリメチルメタクリレート (PVP - b - PMMA)、ポリスチレン - ブロック - ポリブタジエン (PS - b - PBD)、およびポリイソブレン - ブロック - ポリメチルメタクリレート (PI - b - PMMA) が挙げられる。実施の形態において、両親媒性ブロックコポリマーは、ポリスチレン疎水性ブロックおよびポリエチレンオキシド親水性ブロックを有するポリスチレン - ブロック - ポリエチレンオキシド (PS - b - PEO) ブロックコポリマーを含むことができる。

10

【0019】

ここでの実施の形態に使用するのに適した両親媒性ブロックコポリマーの例示の部類としては、以下に限られないが、直線ジブロック、トリブロック、およびマルチブロックコポリマー、星型コポリマー、およびグラフトコポリマーが挙げられる。理論により拘束する意図はないが、所定のブロックコポリマー系において、ブロックの相対鎖長により、基体表面上に形成されるであろう自己組織化ポリマー層の結果としてのモルホロジーが決まると考えられる。いくつかの実施の形態において、両親媒性ブロックコポリマーは実質的に単分散であってよい。特に、そのような実施の形態において、両親媒性ブロックコポリマーは、1.00 から約 1.20、または約 1.02 から約 1.15、または約 1.02 から約 1.10 の多分散性指数を有することができる。両親媒性ブロックコポリマーの多分散性指数は、両親媒性ブロックコポリマーの比 M_w / M_n を指し、ここで、 M_w は両親媒性ブロックコポリマーの重量平均分子量であり、 M_n は両親媒性ブロックコポリマーの数平均分子量である。

20

30

【0020】

いくつかの実施の形態において、疎水性ブロックは、両親媒性ブロックコポリマーの総質量に基づいて、両親媒性ブロックコポリマーの約 60 質量% から約 98 質量%、または約 75 質量% から約 98 質量% を構成することができる。いくつかの実施の形態において、両親媒性ブロックコポリマーは、約 100,000 ダルトンから約 500,000 ダルトンの数平均分子量 (M_n) を有することができる。両親媒性ブロックコポリマーの非限定的実例の組成物は、例えば、105,000 - b - 3,000; 150,000 - b - 35,000; 225,000 - b - 26,000; または 384,000 - b - 8,000 の M_n を有する PS - b - PEO を含むことができる。これらの実例の組成物は、さらに、実質的に単分散であってよく、多分散性指数は、例えば、約 1.00 から約 1.20 である。

40

【0021】

前記ポリマー溶液は、両親媒性ブロックコポリマーの親水性ブロックと化学的に適合した親水性ホモポリマーをさらに含む。両親媒性ブロックコポリマーの親水性ブロックとの親水性ホモポリマーの化学的適合性により、自己組織化ポリマー層において親水性ホモポリマーの親水性領域が形成されることがある。何故ならば、親水性ホモポリマーは、両親媒性ブロックコポリマーの親水性ブロックに対する化学的親和性を維持し、それによって、自己組織化ポリマー層のモルホロジーに影響することがあるからである。

【0022】

50

非限定的実施の形態において、親水性ホモポリマーは、例えば、ポリ（アクリル酸）を含むことができる。特に、両親媒性ブロックコポリマーの親水性ブロックがポリエチレンオキシドである実施の形態において、ポリ（アクリル酸）親水性ホモポリマーは、ポリエチレンオキシドとの高レベルの化学的親和性を有すると考えられ、よって、親水性ホモポリマーの親水性領域が自己組織化ポリマー層内で容易に形成する。

【0023】

いくつかの実施の形態において、親水性ホモポリマーは、約2000ダルトンから約30,000ダルトンの数平均分子量（ M_N ）を有することができる。それにもかかわらず、親水性ホモポリマーは、2000ダルトン未満または30,000ダルトン超の数平均分子量（ M_N ）を有することもあると考えられる。いくつかの実施の形態において、親水性ホモポリマーは、実質的に単分散であってよい。特に、そのような実施の形態において、親水性ホモポリマーは、1.00から約1.20、または約1.02から約1.15、または約1.02から約1.10の多分散性指数を有することができる。非限定的実施の形態において、親水性ホモポリマーは、約2000ダルトンから約30,000ダルトンまたは約5000ダルトンから約27,000ダルトンの数平均分子量を有し、約1.05から約1.15の多分散性指数を有するポリ（アクリル酸）を含むことができる。

【0024】

理論により拘束することを意図しないが、ポリマー溶液中の両親媒性ブロックコポリマー対親水性ホモポリマーの質量比は、自己組織化ポリマー層のモルホロジー、親水性領域を除去することによって形成されるであろう細孔のサイズ、または自己組織化ポリマー層の露出表面上の細孔の面積分率の1つ以上に影響するであろうと考えられる。いくつかの実施の形態において、ポリマー溶液中の両親媒性ブロックコポリマー対親水性ホモポリマーの質量比は、約1:1から約10:1、例えば、約1.5:1から約10:1、約2:1から約9:1、または約2:1から約5:1、または約2:1から約4:1である。いくつかの実施の形態において、ポリマー溶液中の両親媒性ブロックコポリマー対親水性ホモポリマーの質量比を増加させると、より小さく、自己組織化ポリマー層の露出表面のより小さい面積分率を示す親水性領域を形成することができる。

【0025】

ポリマー溶液は塗布溶媒をさらに含むことができる。いくつかの実施の形態において、塗布溶媒は、両親媒性ブロックコポリマーおよび親水性ホモポリマーの両方を少なくともある程度溶解させるどの溶媒であってもよい。いくつかの実施の形態において、塗布溶媒は、両親媒性ブロックコポリマーおよび親水性ホモポリマーの両方をポリマー溶液へと完全に溶解させるように、十分な量で使用されるどの溶媒であってもよい。特に、スピンコーティングまたは浸漬被覆などの堆積技法を用いた場合、両親媒性ブロックコポリマーおよび親水性ホモポリマーの溶解レベルは、ポリマー溶液の塗布厚における均一性に関連するであろうと考えられる。ここでの実施の形態における例示の塗布溶媒としては、制限するものではなく、トルエン、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、アセトン、またはベンゼンなどの有機溶媒が挙げられる。実施の形態において、塗布溶媒は、テトラヒドロフランを含むか、またはそれからなることができる。

【0026】

いくつかの実施の形態において、ポリマー溶液の質量パーセントとしての塗布溶媒の量は、ポリマーの分子量に依存するであろう。いくつかの実施の形態において、ポリマー溶液は、ポリマー溶液の総質量に基づいて、約0.02質量%から約4質量%の全ポリマー（両親媒性ブロックコポリマーおよび親水性ホモポリマー）を含有することができ、残りの96質量%から99.98質量%は塗布溶媒である。

【0027】

例示の実施の形態において、ポリマー溶液は、基体をポリマー溶液で被覆するための適切な方法によって、基体表面に塗布されてもよい。例えば、ポリマー溶液は、スピンコーティングまたは浸漬被覆によって、基体表面に塗布することができる。他の実施の形

10

20

30

40

50

態において、ポリマー溶液は、吹き付け塗装、ロール塗布により、またはスクリーン印刷などの印刷プロセスによって塗布してもよい。いくつかの実施の形態において、ポリマー溶液は、例えば、塗布より前に、両親媒性ブロックコポリマー、親水性ホモポリマーおよび塗布溶媒と一緒に混合して、混合物を形成することによって、調製することができ、よって、その混合物が基体表面に塗布される。他の実施の形態において、両親媒性ブロックコポリマーおよび親水性ホモポリマーは、1種類以上の塗布溶媒中に別々に溶解させて、2つの別個の溶液を形成することができる。次いで、別個の溶液の各々を、以下に限られないが、上述したものを含む任意の適切な技法によって、任意の順序で基体表面に塗布してもよい。

【0028】

ポリマー溶液中の両親媒性ブロックコポリマーおよび親水性ホモポリマーは、基体表面上で自己組織化して、自己組織化ポリマー層を形成することができる。いくつかの実施の形態において、塗布溶媒は、穏やかな加熱の有無にかかわらずに、蒸発により除去されるので、自己組織化は補助なしに生じる。両親媒性ブロックコポリマーおよび親水性ホモポリマーの組合せにより、基体上に二成分高分子構造が形成される。いくつかの実施の形態において、その二成分高分子構造は、一成分の連続相および他成分の分散相を含む。いくつかの実施の形態において、分散相は、ブロックコポリマーまたはホモポリマーいずれかを含む柱状構造などの1つ以上の三次元構造を含む。いくつかの実施の形態において、分散相は1種類以上の均質ポリマーを含むことができ、連続相はブロックコポリマーを含むことができる。他の実施の形態において、分散相は1種類以上のブロックコポリマーを含むことができ、連続相はホモポリマーを含むことができる。いくつかの実施の形態において、分散相は、ブロックコポリマーの疎水性領域を含むことができ、親水性基は、疎水性領域に近接した親水性領域中に集中しており、よって、ブロックコポリマーの親水性端部は、親水性領域に面するように並んでいる。いくつかの実施の形態において、1つ以上の親水性領域は、前記高分子構造によって形成された膜の表面に集中している。いくつかの実施の形態において、1つ以上の親水性領域は、基体表面に集中している。

【0029】

いくつかの実施の形態において、前記二相は非混和性である。いくつかの実施の形態において、それらの二相はエマルションを形成する。いくつかの実施の形態において、そのエマルションは不安定エマルションである。いくつかの実施の形態において、その不安定エマルションは、前記高分子構造により形成される膜の表面に分散相を集中させる。いくつかの実施の形態において、その不安定エマルションは、基体上に分散相を集中させる。

【0030】

前記分散相に形成された親水性領域の領域サイズは、約50nmから約400nm、または約100nmから約300nm、または約100nmから約250nmまで様々であってよい。いくつかの実施の形態において、その親水性領域は、約120nmから約250nmの平均直径を有することができる。それらの親水性領域は、連続相中に均一に分散されることも、もしくは自己組織化ポリマー層の露出表面または基体表面上かその近くに集中することもある。いくつかの実施の形態において、親水性領域は、自己組織化ポリマー層の露出表面に集中することがある、自己組織化ポリマー層の露出表面のある面積分率を示すことがある。いくつかの実施の形態において、自己組織化ポリマー層は、基体表面に隣接した疎水性領域および基体表面と反対の自己組織化ポリマー層の露出表面から自己組織化ポリマー層中に延在する親水性領域を備えることができる。前記面積分率は、露出表面の総表面積に基づいて、親水性領域からなる面積を有する露出表面の分率を記載することができる。実施の形態において、自己組織化ポリマー層の露出表面は、約5%から約60%、または約10%から約50%、または約10%から約40%、または約20%から約40%、または約20%から約30%の親水性領域の面積分率を有することができる。

【0031】

ナノピラー基体表面を製造する方法は、親水性領域の少なくとも一部分を除去して、自

10

20

30

40

50

己組織化ポリマー層の露出表面に複数の細孔を形成する工程をさらに含むことができる。いくつかの実施の形態において、複数の細孔を形成するために除去される親水性領域は、自己組織化ポリマー層の露出表面またはその近くに集中してよい。いくつかの実施の形態において、親水性領域は、反応性イオンエッチングなどの物理的技法によって除去することができる。他の実施の形態において、親水性領域は、水またはメタノール、エタノール、プロパノール、またはイソプロパノール等のアルコールなどの極性溶媒中の選択的エッチングまたは洗浄などの湿式化学技法によって除去してもよい。実施の形態において、親水性領域は、例えば、2分から10分のエッチング期間に亘り、水またはエタノール中で自己組織化ポリマー層を選択的にエッチングすることによって、除去することができる。

【0032】

1つ以上のブロックコポリマー成分を化学修飾して、そのエッチング速度を変えるために、選択的化学的性質も使用してよい。1つ以上のブロックコポリマーを選択的に、化学修飾するための様々な手段が公知である。例えば、PI-PSまたはPB-PSのポリイソプレン(IP)またはポリブタジエン(PB)成分は、ジエン炭素-炭素二重結合に四酸化オスミウムを置く強い汚染剤である、四酸化オスミウムの蒸気により選択的に修飾することができる。この重金属は、10:1の $\text{CF}_4:\text{O}_2$ プラズマにおいてジエン成分のエッチング速度を減少させる。それによって、PSは、PBまたはPI成分の2倍の速さでエッチングされ、そのパターンが基体に転写される。このように、いくつかの実施の形態において、親水性領域、両親媒性ブロックコポリマーの親水性ブロック、両親媒性ブロックコポリマーの疎水性ブロック、または自己組織化ポリマー層の任意の疎水性領域の1つ

【0033】

いくつかの実施の形態において、複数の細孔は、両親媒性ブロックコポリマー、親水性ホモポリマー、塗布溶媒、または自己組織化ポリマー層の親水性領域を除去するために使用されるエッチング液の1つ以上の選択に基づいて、サイズまたは直径、密度(気孔率)、深さ、または細孔間の距離が様々であってよい。例えば、いくつかの実施の形態において、複数の細孔は、約50nmから約500nmの細孔サイズ、約50nmから約200nmの細孔深さ、約50nmから約500nmの細孔間の距離を有するように形成することができる。いくつかの実施の形態において、露出表面の複数の細孔は、約100nmから約200nmの平均細孔直径を有する。いくつかの実施の形態において、露出表面の複数の細孔は、50%未満、例えば、約10%から約40%、約15%から約35%、または約20%から約35%の露出表面の細孔の表面積分率を画成する。複数の細孔が一旦形成されたら、自己組織化ポリマー層は、例えば、約5%から約50%の気孔率を有することができる。いくつかの実施の形態において、親水性領域は、自己組織化ポリマー層において実質的に円柱状のモルホロジーを有することができ、よって、親水性領域を除去することによって形成された複数の細孔は、実質的に円柱状であり、基体表面に対して垂直またはほぼ垂直に向けることもできる。

【0034】

ナノピラー基体表面を形成する方法のいくつかの実施の形態において、自己組織化ポリマー層内に貫通孔を形成する前に、自己組織化ポリマー層の露出表面を保護層で保護してもよい。この保護層は、自己組織化ポリマー層の露出表面上に堆積でき、かつ反応性イオンエッチングまたはプラズマエッチングなどのエッチング技法に対して耐性でありことのできるどの材料であってもよい。この点に関して適切な保護層の例としては、アルミニウム、金、および銀などの金属；酸化物、窒化物、炭化物、およびケイ素化合物などの誘電体材料；および有機フォトレジストを含む耐プラズマ性フォトレジストが挙げられる。

【0035】

いくつかの実施の形態において、保護層は、アルミニウム層、金層、または銀層などの金属層をから構成することができる。その保護層または金属層は、自己組織化ポリマー層中の細孔のどのような閉塞も避けながら、保護層または金属層を形成するどの適切な技法

10

20

30

40

50

によって堆積させてもよい。いくつかの実施の形態において、保護層は、特に、保護層が金属層である場合、視射角金属蒸着（GLAD）などの技法によって堆積することができる。GLADプロセス中、蒸発材料（金属または金属誘電体）を、 0° 超から約 10° まで、約 20° まで、または約 30° までなどの急な視射角で自己組織化ポリマー層の露出表面に堆積させることができる。例えば、アルミニウム金属層は、約 8.5° などの約 5° から約 10° の視射角で、露出表面にGLADによって施すことができる。いくつかの実施の形態において、視射角は、堆積されている材料が複数の細孔を塞がないことを確実にしながら、露出表面上に保護層または金属層を堆積させるように特異的に選択することができる。

【0036】

いくつかの実施の形態において、保護層または金属層は、例えば、約 20 nm から約 250 nm の深さまで露出表面上に堆積させてよい。理論により拘束することを意図しないが、保護層または金属層の深さの選択は、前記方法の後段中に形成されるナノピラーのサイズに影響するであろうと考えられる。例えば、保護層または金属層の厚さを増加させると、ナノピラーの高さ、直径、またはその両方が減少するであろう。

【0037】

露出表面上の保護層により、自己組織化ポリマー層を、複数の細孔を通してエッチングして、自己組織化ポリマー層を通して基体表面まで貫通孔を形成することができる。いくつかの実施の形態において、プラズマエッチング、反応性イオンエッチング、プラズマドリリング(plasma drilling)、またはイオンビームエッチングなどの技法を使用して、複数の細孔を通してエッチングして、基体表面まで貫通孔を形成することができる。例示の実施の形態において、例えば、約 2 分から約 10 分または約 5 分に亘り、プラズマ出力は約 80 W であり、酸素圧は 50 sccm （標準状態での $\text{cc}/\text{分}$ ）の流量で約 80 ミリトル である、酸素プラズマエッチングを使用してよい。

【0038】

ナノピラー基体表面を製造する方法は、貫通孔を通じてナノピラー形成材料を基体表面上に堆積させる工程をさらに含むことができる。いくつかの実施の形態において、ナノピラー形成材料は、加熱されたもしくは硬化または反応させられたときに、基体または基体表面に結合する材料を形成するどの前駆体化合物であってもよい。いくつかの実施の形態において、ナノピラー形成材料により形成された材料は、基体または少なくとも 1 つの基体表面と同じ材料であってもよい。他の実施の形態において、ナノピラー形成材料は、ナノピラー形成材料により形成された材料が、基体表面から容易に分離しないナノピラーを生じるという条件で、基体と同じ材料を形成する必要はない。他の実施の形態において、ナノピラー形成材料は、例えば、蒸気相または液相において、基体または基体表面自体と同じ材料であってもよく、それゆえ、ナノピラー形成材料は貫通孔内で単に固化する。説明に役立つ実施の形態において、基体または基体表面が、例えば、ケイ酸ガラスである場合、ナノピラー形成材料は、反応するかまたは物理的形状を変化させて、ケイ酸ガラスになれるシランまたはシロキサンなどのどの化合物であってもよい。例えば、ナノピラー形成材料は一酸化ケイ素（ SiO ）を含んでよく、これは、酸化してシリカ（ SiO_2 ）を形成することができる。他の実施の形態において、ナノピラー形成材料は、金属、金属酸化物、またはガラスの 1 種類以上の蒸気相有機金属前駆体を含んでよい。いくつかの実施の形態において、ナノピラー形成材料は、気相堆積により堆積してもよい。他の実施の形態において、ナノピラー形成材料は、液相堆積によって堆積してもよい。

【0039】

ナノピラー基体表面を製造する方法は、自己組織化ポリマー層を除去して、その上に複数のナノピラーを有するナノピラー基体表面を形成する工程をさらに含むことができる。親水性領域を除去して細孔を形成し、それに続いて、細孔をエッチングして貫通孔を形成した実施の形態において、基体表面上に残っているであろう自己組織化ポリマー層の部分は、主に、両親媒性ブロックコポリマーからの疎水性ブロックからなるであろう。それゆえ、自己組織化ポリマー層の残りの部分は、その疎水性ブロックが可溶性である任意の溶

10

20

30

40

50

媒によって除去してよい。いくつかの実施の形態において、自己組織化ポリマー層は、例えば、トルエン、テトラヒドロフラン、またはベンゼンなどの有機溶媒によって除去することができる。複数のナノピラーは、ここの実施の形態による方法中に使用される加工パラメータに応じて異なる高さを有するであろう。いくつかの実施の形態において、複数のナノピラーは、例えば、約 50 nm から約 150 nm に及ぶナノピラー高さを有することができる。いくつかの実施の形態において、ナノピラー基体表面は、疎水性であってよく、例えば、 110° より大きい水接触角を示すことがある。

【0040】

いくつかの実施の形態において、ナノピラー基体表面に、可視光に対する反射防止特性または疎水性などの性質を高めることがある後処理を1つ以上施してもよい。ナノピラー基体表面の高められた疎水性は、指紋による汚れなどの汚れに対する表面の耐性を増加させるであろう。いくつかの実施の形態において、その後処理は、ナノピラー基体表面の酸素プラズマによる処理を含むことができる。酸素プラズマ中での後処理により、ナノピラーの高さの均一性が増し、ナノピラー基体表面の反射防止特性および防汚特性の両方が増すであろう。いくつかの実施の形態において、特にガラス基体に適用できる、後処理としては、ナノピラー基体表面の疎水性を増すための、ナノピラー基体表面のフルオロシラン化合物による被覆を含むことができる。

【0041】

このように、ナノピラー表面を製造する方法の実施の形態を記載してきた。様々な実施の形態による方法では、基体表面上にナノピラー構造を形成するためのナノマスクとして自己組織化ポリマー層を使用する。ここに具体化される方法では、使用される材料が最小であり、高処理量で高速であり、加工費が安い。ガラス基体上にナノピラー基体表面を形成できるここでのいくつかの実施の形態において、大きい窓硝子または大面積テレビスクリーンを被覆するために必要なことがあるように、高品質、均質、欠陥のないナノピラー表面を形成することができる。さらに、ここに記載したように、ナノピラーの表面密度および直径は、様々な商業用途にとって、そのいずれも望ましいであろう、抗湿潤特性、防汚特性、反射防止特性、および光散乱特性を達成するために、最適化することができる。

【実施例】

【0042】

ここに記載した実施の形態を、以下の実施例によって、さらに明白にする。

【0043】

実施例 1

ポリマー材料

ナノマスク製造プロセスに使用したポリマー材料が表 1 に列挙されている。これらの材料は、加国、モンリオール所在の Polymer Source Incorporation より購入した。略語 PS - b - PEO は、ポリスチレンとポリエチレンオキシドのブロックコポリマーを指す。略語 PAA は、ポリ(アクリル酸)を指す。全てのポリマーは、リビングアニオン重合により形成した。この PS - b - PEO ブロックコポリマーの数平均分子量は、「X - b - Y」の形態で与えられ、ここで、X は分子量に対するポリスチレンブロックの寄与を指し、Y は分子量に対するポリエチレンオキシドブロックの寄与を指し、X + Y は合計の数平均分子量を指す。例えば、105 - b - 3 の数平均分子量は、108,000 ダルトンの合計の数平均分子量を有する PS - b - PEO ブロックコポリマーを指し、この内の 105,000 ダルトンはポリスチレンブロックにより与えられ、3,000 ダルトンはポリエチレンオキシドブロックにより与えられる。

【0044】

【表 1】

表 1

化合物の識別子	ポリマータイプ	数平均分子量 $M_N / 10^3$	多分散性指数 (M_W / M_N)
A1	PS-b-PEO	105-b-3	1.07
A2	PS-b-PEO	150-b-35	1.09
A3	PS-b-PEO	225-b-26	1.12
A4	PS-b-PEO	384-b-8	1.15
B1	PAA	5.7	1.09
B2	PAA	8.0	1.07
B3	PAA	14	1.08
B4	PAA	26.5	1.12

【 0 0 4 5 】

実施例 2

ポリマー溶液

ポリマー溶液は、P S - b - P E O を P A A と混合し、これらのポリマーを T H F 溶液中に溶解させることによって調製する。必要に応じて、ポリマーを溶解させるために、サンプルを 6 0 に加熱してもよい。ポリマーの分子量および所望の膜厚に応じて、合計ポリマー濃度は約 0 . 0 2 質量% から約 4 質量% である。次いで、ガラス表面への堆積の準備をするために、ポリマー溶液を 0 . 2 μ m のシリンジフィルタで濾過してもよい。

【 0 0 4 6 】

実施例 3

ポリマー膜

実施例 2 で調製したポリマー溶液を塗布する前に、2 インチ \times 2 インチ (5 . 0 8 c m \times 5 . 0 8 c m) のガラス基体をアセトンとイソプロピルアルコールで洗浄する。このガラス表面は、この迅速な自己組織化と配向膜プロセスのためにどのような前処理も必要ない。ポリマーナノマスク膜は、約 4 0 秒の合計時間で 2 0 0 r p m / s から 1 0 0 0 r p m / s の加速度で、1 0 0 0 r p m から 3 0 0 0 r p m のスピニングプロセスによって、指定の室温 (2 5 \pm 3) で調製する。あるいは、浸漬被覆を使用してもよい。

【 0 0 4 7 】

実施例 4

ポリマーナノマスクの形成

ポリマー膜が一旦塗布されたら、ポリマー溶液は自己組織化して、ポリ(アクリル酸)の円柱状親水性領域を有する表面を形成する。ポリマーナノマスクは、例えば、2 分間から 1 0 分間に亘りポリマー膜の円柱形態を水またはエタノールなどの極性溶媒で選択的にエッチングし、それに続いて、例えば、強制空気流によりポリマー膜を乾燥させることによって、製造することができる。

【 0 0 4 8 】

10

20

30

40

50

例示の系において、ポリスチレン - ブロック - ポリエチレンオキシド P S - b - P E O が両親媒性ブロックコポリマーとして使用され、ポリ(アクリル酸)(P A A)が親水性モノマーとして使用される。両親媒性ブロックコポリマー P S - b - P E O は、一連の 2 つのタイプのブロック：疎水性ポリスチレンブロックおよび親水性ポリエチレンオキシドブロックを含有する。ポリアクリル酸は、親水性と水溶性の両方である。塗布溶媒としての T H F 中で P S - b - P E O と P A A を混合して、ポリマー溶液を形成した後、このポリマー溶液を、スピンコーティングまたは浸漬被覆して、塗布溶媒の除去後にポリマー薄膜を形成することができる。溶媒除去プロセス中、そのポリマー系は、疎水性 P S 領域と親水性 P A A 領域に相分離することがあり、一方で、P E O 領域は P S と P A A との間に挟まれたままであり、これらの 2 つの不適合区域の非混和性を増す。P A A は水溶性であるので、P A A は、水またはエタノール浸漬によって、容易に溶解させて、P A A 領域を除去することができる。P A A が一旦除去されたら、多孔質ポリマーナノマスクが残る。

【0049】

7 部の化合物 A 2 対 3 部の化合物 B 1 の混合質量比で T H F 中に化合物 A 2 および B 1 の 2 質量%ポリマー溶液をスピンコーティングすることによって、ナノマスクサンプルを作製した。スピンコーティングと相分離の直後に、P A A が、約 40 nm のわずかに窪んだ浅い構造の円形領域を形成した。親水性領域のサイズは 50 nm から 300 nm に及び、160 nm が平均細孔径であった。円柱状領域の面積分率は 30.8% であり、これは、ポリマー溶液中の P A A の質量比に近かった。エタノール浸漬で P A A をエッチングにより除去した後、より大きい深さ(約 90 nm)の円柱状孔が形成され、その領域のサイズは 50 nm から 350 nm に及んだ。エッチング後の平均細孔径は 214 nm に増加した。

【0050】

図 2 A および 2 B は、P A A 除去後のポリーマスクの走査型電子顕微鏡(S E M)画像である。これらの画像に示されたサンプルは、7 部の化合物 A 4 対 3 部の化合物 B 3 の混合質量比で T H F 中に化合物 A 4 および B 3 の 2 質量%ポリマー溶液をスピンコーティングすることによって、作製した。その S E M 画像から、円柱状孔領域が、欠陥なく均一に分布したことが明白である。円柱状領域が、自己組織化ポリマー層の露出された上面から底部のガラス表面まで及ばなかったこと、並びに上層の円柱状孔の下に他の層状構造が存在したことに留意した。

【0051】

ナノマスクの外形は、所望の反射防止特性および防汚特性を達成するために調整することができる。それでも、ポリマーの混合比およびポリマーの分子量を調節することによって、細孔径と細孔面積分率の制御により、ナノマスク技法を調整することができることが示された。

【0052】

例えば、表 2 は、両親媒性ブロックコポリマーと親水性ホモポリマーの混合比の影響を示している。表 2 に示されたサンプルの各々は、4 つの異なる混合質量比で、すなわち、9 : 1、8 : 2、7 : 3、および 6 : 4 で、T H F 中の化合物 A 2 (M_N が 150,000 - b - 35,000 の P S - b - P E O) および化合物 B 1 (M_N が 5,700 の P A A) の 2 質量%ポリマー溶液をスピンコーティングすることによって作製した。P A A 組成分率が 10% から 40% に増えるにつれて、平均細孔径が 141 nm から 277 nm に増加し、P A A 領域の面積分率が 12.8% から 39.8% に増加したのが観察された。

【0053】

【表 2】

表 2

質量比 PS-b-PEO:PAA	面積分率	平均細孔径 (nm)
9:1	12.8%	141
8:2	21.5%	202
7:3	32.1%	227
6:4	39.8%	277

10

【0054】

親水性ホモポリマーの分子量の影響が、表 3 のデータから明白である。両親媒性ブロックコポリマーは化合物 A 4 (M_N が 3 7 5 , 0 0 0 - b - 8 , 0 0 0 の PS - b - PEO) であり、親水性ホモポリマーが化合物 B 1 (M_N が 5 , 7 0 0 の PAA) および化合物 B 3 (M_N が 1 4 , 0 0 0 の PAA) であった。これらのサンプルは、7 : 3 のブロックポリマー対ホモポリマーの混合比での THF 溶液中の 2 質量 % ポリマー溶液から作製した。そのデータは、ホモポリマー PAA の分子量が 1 4 , 0 0 0 から 5 , 7 0 0 に減少したときに、平均細孔径は 4 9 5 nm から 2 4 1 nm に減少し、一方で、面積分率は同様のままであったことを示している。

20

【0055】

【表 3】

表 3

PAA の M_N	面積分率	平均細孔径(nm)
14,000	25.2%	495
5,700	24.7%	241

30

【0056】

実施例 5

堆積マスクとしてのポリマーナノマスク

視射角金属蒸着は、密封蒸発室中にサンプルを取り付けることによって、2 インチ × 2 インチ (5 . 0 8 c m × 5 . 0 8 c m) のガラス基体上に上記実施例において形成したものなどのポリマーナノマスク上において行う。基体ホルダを、アルミニウム製蒸着用ポートの上約 1 0 インチ (2 7 . 4 c m) に吊り下げる。基体を傾けて、約 8 . 5 ° で視射角蒸着を行う。この斜め蒸着は、輪郭のはっきりしたナノ細孔を詰まらせずに、PS - PEO - PAA ナノマスクを被覆する。このホルダは、蒸着中に 1 0 秒毎に約 1 回転で垂直軸の周りに基体を回転させるために備えられている。

40

【0057】

アルミニウム被覆の 2 つの異なる厚さを試験した。第 1 の試験において、ナノマスクを施した基体全体に亘り、前記視射角で 4 0 nm のアルミニウム層を蒸着した。次いで、同じサンプルの半分をホイルで覆い、その視射角で約 2 0 0 nm のアルミニウムをさらに蒸

50

着した。続いて、貫通孔の形態に対する約 8.5° の視射角でのこの厚さの差異の影響について、各部分 (40 nm および 240 nm) を研究した。

【0058】

酸素エッチングを使用して、サンプルに貫通孔を形成した。サンプルの各半分の上に 40 nm および 240 nm のアルミニウム厚を有する基体サンプルを、反応性イオンエッチング (RIE) 槽 (米国、Unaxis 790) 内に置き、次いで、指向性 O_2 プラズマエッチング (80 W、5 分間に亘る 50 sccm での 80 ミリトルの O_2) を行った。図 3 B に示されたこのプロセスを行って、細孔の真下にある基体を露出した。その細孔を通じて、材料を堆積させると、ナノピラーが形成するであろう。5 分間の O_2 プラズマ曝露後、サンプルを取り出し、最終的な蒸着のために蒸発室に置いた。反応性イオンエッチングの代わりとして、酸素プラズマクリーナーを使用して、保護されていないポリマーを除去しても差し支えない。

10

【0059】

毎秒 1 nm の速度で SiO (米国、Ceraac) ナノピラー形成材料の層を抵抗加熱ポート (ME-2 バッフルポート; 米国、RD Mathis) から貫通孔中に堆積させて、100 nm の高さのナノピラーを形成した。堆積した SiO を貫通孔内で酸化させて、 SiO_2 ナノピラーを形成した。次いで、サンプルを 1 時間に亘りテトラヒドロフラン (THF) 中で超音波処理して、自己組織化ポリマー層からのどの残りのポリマーも除去したときに、ナノピラーが現れた。

【0060】

20

ナノピラー基体表面の走査型電子顕微鏡写真が、図 5 A および 5 B に与えられている。両方の画像とも、240 nm の AL GLAD 工程からの SiO_2 ナノポスト構造の SEM の 60° 傾斜図である。元のポリマーマスクは、6 部の化合物 A 2 対 4 部の化合物 B 1 の混合質量比で、THF 中の化合物 A 2 および B 1 の 2 質量% 溶液からのものである。図 5 A は、堆積したままの SiO_2 ナノピラーの大面积を示す低倍率図であり、図 5 B は、ナノピラーおよびピラミッド状構造を示す拡大図である。最高のナノピラーは、約 100 nm の高さを有することが分かった。100 nm のナノピラーと共に形成したより小さいナノピラーは、 SiO_2 堆積中にナノマスクの孔が閉じたことにより生じたであろうと考えられる。

【0061】

30

原子間力顕微鏡検査により、細孔サイズは、GLAD プロセスのパラメータによって変更できることが確認された。この GLAD プロセスにおいて、ナノピラーの直径は、GLAD の蒸着厚を調節することによって、ただ 1 つのナノマスクの細孔分布から変更できた。GLAD の層厚 (アルミニウム厚) を 40 nm から 240 nm に増加させると、 SiO_2 堆積後に形成されたナノピラーの高さが著しく小さくなったことが分かった。

【0062】

実施例 6

反射防止特性および防汚特性

市販の薄膜表面スペクトル測定機器 (F10-RT、米国、Filmetrics 社製) を使用して、上記実施例において調製したナノピラー基体表面の反射率スペクトルを得た。防汚特徴付けを評価するために、 SiO_2 ナノピラーを、2 分間に亘り 75 W、0.5 トルで酸素プラズマにより最初に処理し、次いで、10 分間に亘り真空乾燥機内において (トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル) トリクロロシランで被覆した。ヘイズ特性と透過特性を、Haze-guard Plus 光学システム (LE04; 独国、BYK-Gardner) で測定した。Krusss DSA30 側角器で水接触角を測定した。

40

【0063】

図 6 は、上述したナノマスク手法により製造された SiO_2 ナノピラー表面の反射率スペクトルを示している。線 A は、裸の「Gorilla」ガラスの表面反射率を示す。線 B は、240 nm のナノマスクによるナノピラー基体表面の測定反射率スペクトルである

50

。線Cは、240 nmのナノマスクによるナノピラー基体表面のモデル化反射率スペクトルである。線Dは、40 nmのナノマスクによるナノピラー基体表面の測定反射率スペクトルである。線Eは、40 nmのナノマスクによるナノピラー基体表面のモデル化反射率スペクトルである。

【0064】

測定データと共に、理論的光学モデル化結果を比較する。これらのスペクトルは、ナノピラー表面の反射率のみを表すために、処理した。使用した基体表面の全ては、コーニング2318(「Gorilla」ガラス)だけであった。有限要素法によってユーザ定義構造のマクスウェル微分方程式を数値的に解く市販のコード(G Solver 420B、米国、Grating Software Development Co.)を使用して、全ての光学モデル化を行った。以下のことを仮定した：(1)全ての膜材料は光子を吸収しない；(2)材料の屈折率は、380 nmから1050 nmまでの可視波長範囲に亘り一定である；並びに(3)ナノピラー領域の屈折率は、表面領域に分布した空気とナノピラー材料の体積加重平均のみに基づいて計算できる。

【0065】

SiOナノピラー形成材料は、300 nmから700 nmの可視波長において約1.67の平均屈折率を有するものとして独立して測定した。この測定に、280 nm厚の膜を使用した。SiO₂バルク材料は約2.3の屈折率を有する一方で、SiO薄膜は、それが堆積された様式に対して非常に敏感であることを留意のこと。ここでの評価に使用したSiOは、酸化に適した条件である、 10^{-5} トルの真空条件下で、10 / sの速度でSiOをゆっくりと蒸発させることによって形成した。表面におけるSiO材料の体積分率は、画像解析ソフトウェア(Image-Pro 6.2、米国)を使用して、40 nmのナノマスクと240 nmのナノマスクによって加工された両表面に関して、その範囲のハイエンドで評価した。測定したハイエンド体積分率は：約0.4体積分率(「40 nmナノマスク」表面)、および約0.2体積分率(「240 nmナノマスク」表面)であった。測定した一定の材料表面厚(約85 nm)を維持しながら、測定反射率スペクトルをフィッティングするのに必要な値を使用して、ローエンド体積分率を評価した。測定したローエンド体積分率端は：約0.24体積分率(「40 nmナノマスク」表面)、および約0.10体積分率(「240 nmナノマスク」表面)であった。その範囲の極大値は、ナノピラーの形態、およびナノピラーを円柱として、または隆起した「パオ状(yurt-like)」構造として評価することに関連する誤差によるものであり得る。

【0066】

独立した測定に一貫したパラメータ値を使用した、図6においてうまくフィッティングされた反射率スペクトルは、特に、反射防止表面挙動を達成するために、ナノピラー構造に可能な光学屈折率値を示している。1.23に近い屈折率値により、ただ1つの膜層により可視波長領域において0%の反射となるであろうと考えられる。上記実施例において形成されたナノピラーの光学挙動に関連する、1.07と1.16の屈折率値は、反射防止表面の作製のためのナノピラー基体表面の有用性を明らかにしている。

【0067】

ナノテキスチャー表面は、適切に設計された場合、抗湿潤「両疎媒性」挙動を示すであろう。ここに記載されたナノピラーは、抗湿潤挙動を達成するのに適している。何故ならば、240 nmのナノマスクから製造された表面上のナノピラーの面積分率が、ローエンドで0.1に近かったからである。

【0068】

上述したように行った水接触角測定は、平らなフルオロシラン表面、40 nmのナノマスクによるSiOナノピラー表面、および240 nmのナノマスクによるSiOナノピラー表面に行った。平らなフルオロシラン表面の水接触角は約112°であった。40 nmのナノマスクによるSiOナノピラー表面の水接触角は約118°であった。240 nmのナノマスクによるSiOナノピラー表面の水接触角は約116°であった。このように、ナノピラー表面は、フルオロシラン処理した平らな表面よりも疎水性であった。

【 0 0 6 9 】

数量化された指紋の転写と光学的特徴付け（透過率、ヘイズ）の測定を行い、その結果が図7に纏められている。図7の表は、上述した方法により調製したナノピラーサンプルの量的指紋転写、透過率、およびヘイズの測定値を示している。人工指紋は、10秒間の押捺サイクルに亘り一定の3 p s i（約21 k P a）の圧力を維持する自動化インキング・指紋押捺装置で施した標準化指紋流体液（30%のトリオレイン、25%のオレイン酸、25%のパルミチン酸オクチル、15%のスクアレン、2.5%のコレステロール、2.5%のオレイン酸コレステロール、および染料標識脂質（B-3824、米国、M o l e c u l a r P r o b e s））を使用して生成した。このサイクルの半分の最中に、指紋スタンプを自動化ジンバルによって一方向に前後に揺り動かし、指紋押捺中の犯罪者の指を揺り動かす法医実務を模倣した。次いで、指紋スタンプを、残り半分のサイクルにおいて垂直方向に前後に揺り動かし、その後、標準化画像収集を行って、信頼性のある定量化可能な指紋の付着を確保した。

10

【 0 0 7 0 】

図7において、ナノピラーサンプルが、裸のガラスおよびフルオロシラン被覆サンプルと比較されている。左の列は、3つの測定サンプルを列挙している：裸のガラス（コーニング2318）、フルオロシランが被覆された裸のガラス（EC173）、およびナノピラーガラス。フルオロシラン被覆は、D o w - C o r n i n g から市販されているDC2634であり、EC173サンプルとナノピラーサンプルの両方の上に存在した。図7の処理画像の列は、解析に使用した画像を示しており、積分強度の列は、各サンプルに関する指紋物質転写を数量化した測定値を示している。上述した方法により与えられた処理されたナノピラー形態は、低い積分強度値により示されるように、単純なフルオロシラン被覆された平らなガラスサンプルを上回る、測定可能な著しい防汚挙動を示すことが判明した。

20

【 0 0 7 1 】

図7は、上述した方法により与えられたナノピラー構造形態による指紋転写の阻害を例証している。このナノ構造の表面は、裸のガラスと比べて指紋の転写を、23%をわずかに欠けるだけ阻害しているのに対し、単純にフルオロシランのみが被覆されたガラスは、裸のガラスに対して12%しか阻害していない。ナノ構造形状がないことにより、指紋転写阻害特性が明らかに制限されている。ガラス基体の高い透過率（94%）および低いヘイズ（0.3%）が維持されているのも観察される。何故ならば、そのナノテクスチャー特徴構造は、実質的なナノ粒子散乱に関連するM I E 散乱特性よりもずっと低いからであり（200 nm）、それゆえ、ナノテクスチャー構造は、テクスチャーが付けられたガラス基体の光学性能に悪影響を及ぼさないことを確実にしている。これらの観察は、他の可能性のある用途のために、ナノピラー基体表面の反射防止特性と防汚特性の両方を併せ持つ能力も裏付けている。

30

【 0 0 7 2 】

請求項の主題の精神および範囲から逸脱せずに、ここに記載された実施の形態に様々な改変と変更を行えることが、当業者に明白であろう。それゆえ、本明細書は、ここに記載された様々な実施の形態の改変と変更を、そのような改変と変更が、添付の特許請求の範囲およびその同等物の範囲内に入るという条件で、範囲に含むことが意図されている。

40

【 符号の説明 】

【 0 0 7 3 】

- 1 0 基体
- 2 0 自己組織化ポリマー層
- 3 0 細孔
- 4 0 保護層
- 5 0 貫通孔
- 6 0 ナノピラー形成材料
- 7 0 ナノピラー

50

1 0 0	ポリマー溶液
1 1 0	両親媒性ブロックコポリマー
1 1 2	疎水性ブロック
1 1 4	親水性ブロック
1 2 0	親水性ホモポリマー
1 3 0	塗布溶媒
2 0 0	堆積材料
3 0 0	エッチング液流
4 0 0	堆積流

【図 1 A】

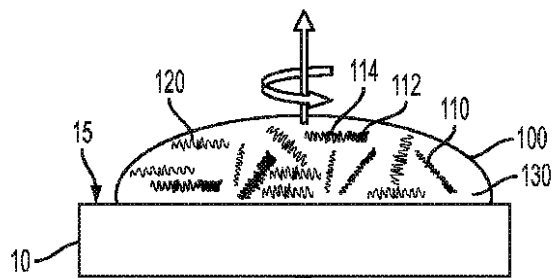


FIG. 1A

【図 1 C】

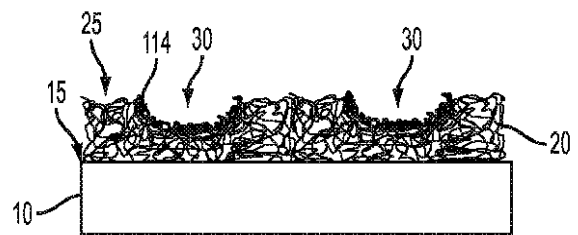


FIG. 1C

【図 1 B】

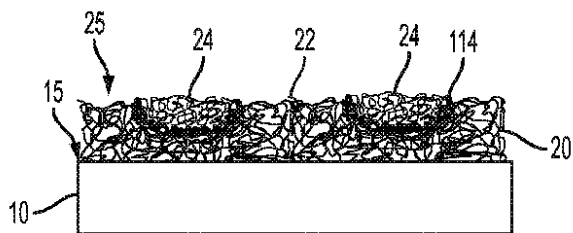


FIG. 1B

【図 2 A】

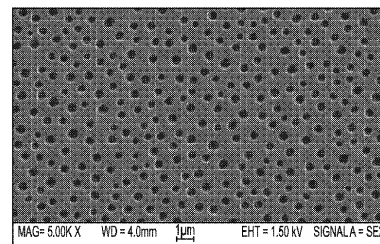





FIG. 2A

【図 7】

サンプル名	処理された 指紋押捺画像	処理された 積分強度	透過率% (>90%)	ヘイズ% (<4%)
裸の2318		970994 $\Delta = 00.0\%$	—	—
EC 173		853814 $\Delta = 12.1\%$	94%	0.3%
ナノピラー		758642 $\Delta = 22.9\%$	93%	7.7%

フロントページの続き

(72)発明者 ワン, ジエングオ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 4 5 ホースヘッズ ベルウッド ドライヴ 4 5 5

(72)発明者 チャン, イン

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 4 5 ホースヘッズ ケネディ ドライヴ 1 0 8

審査官 田口 孝明

(56)参考文献 特開2001-267230(JP, A)

米国特許出願公開第2009/0117360(US, A1)

特開2010-142881(JP, A)

特開2009-256592(JP, A)

米国特許出願公開第2012/0202017(US, A1)

米国特許出願公開第2012/0190204(US, A1)

特開平11-066654(JP, A)

国際公開第2011/016337(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC H01L 21/30、

21/027、

21/46、

G03F 7/00、

7/06、

7/07、

7/12 - 7/14、

7/26 - 7/42、

G11B 5/84 - 5/858、

C08J 9/00 - 9/42